

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention reduces the amount of gels, without reducing molecular weight, and relates to the mastication method of the additive for natural rubber mastications which can also raise processability further, and the natural rubber which used the additive, the natural rubber constituent obtained by the mastication method, and the pneumatic tire using the natural rubber constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally, although various compounding agents, such as a vulcanizing agent and a reinforcing agent, are mixed, the mastication process of the crude rubber (natural rubber) which serves as a raw material first is indispensable [ rubber goods, such as a tire, a belt, and a hose, ] in order to make easy the molding workability of these mixed work and rubber goods. Generally, the meaning of a mastication is giving sufficient plasticity by giving mechanical shearing force to raw material rubber. The duty which make easy to do making scorching hard to do easy mixture [ make / various compounding agents, such as a vulcanizing agent and a bulking agent, / easy to distribute ] milling work (work which scours various kinds of compounding agents uniformly to raw material rubber) with this mastication, to make a size stability in rolling, extrusion, etc. which are a back process further, to clean the skin, and to carry out, etc. and these work is achieved.

[0003] Although a molecular weight fall according [ this mastication ] to molecule cutting of crude rubber also by mere mechanical mastications, such as a roll machine and a closed mold kneading machine, arises and rubber is plasticized, such a mechanical mastication requires very big power, an effort, and time. Therefore, generally it is just going to be known well that a peptizing agent (\*\*\*\*\* agent) will be used at the mastication process of crude rubber.

[0004] In the former, a thiophenol, disulfide, etc. which are replaced by the aromatic ring as a peptizing agent are used. However, if this peptizing agent is used, plasticization will progress, and although the viscosity of rubber falls, it cuts a chain simultaneously with it, and a technical problem is in the point that the destructive property of the vulcanized rubber obtained by vulcanizing the rubber etc. falls.

[0005] On the other hand, in natural rubber, the gel by the reaction of the functional groups in a tangle of a chain and the isoprene chain of natural rubber or such a functional group, and the non-rubber component in natural rubber exists, and it has become the cause by which the amount of this gel causes viscosity rises (storage hardening etc.) of crude rubber or the maldistribution of a compounding for rubber. With the usual mastication, although the amount of this gel decreases, in order to cut a chain simultaneously, the same problem as the above arises. Thus, the technology of reducing the amount of gels alternatively, without reducing the molecular weight of natural rubber did not exist till now.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above-mentioned conventional technical problem, this invention tends to cancel this, reduces the amount of gels, without reducing the molecular weight of natural rubber, and aims at offering the mastication method of the additive for natural rubber

mastications which can also raise processability further, and the natural rubber which used the additive, the natural rubber constituent obtained by the mastication method, and the pneumatic tire using the natural rubber constituent.

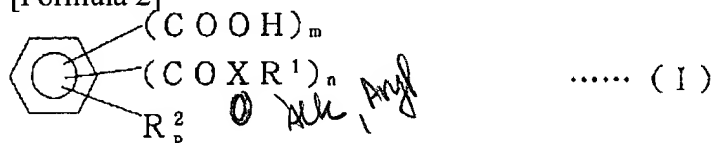
[0007]

[Means for Solving the Problem] This invention persons reduce the amount of gels, without reducing the molecular weight of natural rubber to a specific aromatic-polycarboxylic-acids derivative, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned conventional technical problem should be solved. It becomes clear that it is effective in the ability to also raise processability furthermore. Furthermore, as a result of continuing research, it succeeds in obtaining the mastication method of the target additive for natural rubber mastications, and the natural rubber which used the additive, the natural rubber constituent obtained by the mastication method, and the pneumatic tire using the natural rubber constituent, and came to complete this invention.

[0008] That is, this invention consists in following (1) - (5).

(1) The additive for natural rubber mastications characterized by the bird clapper from at least one sort chosen from the aromatic-polycarboxylic-acids derivatives expressed with the following general formula (I).

[Formula 2]



Among [formula (I)], it is the natural number from which the integer of 1-3 and p are the integers of 1-4, and m and n are set to  $m+n+p=6$ , respectively, and, in the case of  $m \geq 2$ , you may-less hydrate a part or all of a carboxyl group within the molecule. Moreover, X is any one of O,  $\text{NR}_3$  ( $\text{R}_3$  is the alkyl group of H or carbon numbers 1-24), or  $(\text{R}_4\text{O})_q$  ( $\text{R}_4$  is the alkyl group of carbon numbers 1-4, and q is the integer of 1 to 5).  $\text{R}_1$  is any one of the alkyl group to carbon numbers 1-24, an ARUKENIRU machine, and the aryl groups,  $\text{R}_2$  is one in H, OH, an alkyl group, an ARUKENIRU machine, or an aryl group, and, as for both  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$ , a part or all hydrogen may be replaced by the halogen. ]

(2) The additive for natural rubber mastications of the above-mentioned (1) publication whose aromatic-polycarboxylic-acids derivative expressed with the aforementioned general formula (I) is a phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid, or any one derivative of the anhydride.

(3) The mastication method of the natural rubber characterized by carrying out 0.05-20 weight section addition of the at least one chosen as the above (1) or (2) from the additive for natural rubber mastications of a publication to the natural rubber 100 weight section, and performing a mastication.

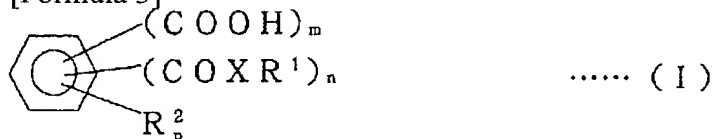
(4) The natural rubber constituent characterized by being obtained by the above (3) by the mastication method of the natural rubber a publication.

(5) The pneumatic tire characterized by using the natural rubber constituent of a publication for the above (4).

[0009]

[Embodiments of the Invention] Below, the operation gestalt of this invention is explained in detail. The additive for natural rubber mastications of this invention is characterized by the bird clapper from at least one sort chosen from the aromatic-polycarboxylic-acids derivatives expressed with the following general formula (I).

[Formula 3]



Among [formula (I)], it is the natural number from which the integer of 1-3 and p are the integers of 1-4,

and m and n are set to  $m+n+p=6$ , respectively, and, in the case of  $m \geq 2$ , you may-less hydrate a part or all of a carboxyl group within the molecule. moreover, X is any one of O (an oxygen atom and the following -- the same), NR<sub>3</sub> (R<sub>3</sub> is the alkyl group of H (a hydrogen atom and the following -- the same) or carbon numbers 1-24), or (R<sub>4</sub>O) the q (R<sub>4</sub> is the alkyl group of carbon numbers 1-4, and q is the integer of 1 to 5.) R<sub>1</sub> is any one of the alkyl group to carbon numbers 1-24, an alkenyl machine, and the aryl groups, R<sub>2</sub> is one in H, OH, an alkyl group, an alkenyl machine, or an aryl group, and, as for both R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub>, a part or all hydrogen may be replaced by the halogen. ]

[0010] As an aromatic-polycarboxylic-acids derivative expressed with the aforementioned general formula (I) which can be used for this invention, the derivative of either a phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid or its anhydride is desirable, for example. moreover In the aromatic-polycarboxylic-acids derivative expressed with the aforementioned general formula (I), it is desirable that R<sub>1</sub> is an alkyl group to carbon numbers 1-22, and X is O or (R<sub>4</sub>O) q, and, as for especially X, it is desirable that it is O. Furthermore, it is desirable that it is one derivative of either a phthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid or its anhydride, and R<sub>1</sub> in the aforementioned (general formula I) formula is an alkyl group to carbon numbers 1-22, and X is O or (R<sub>4</sub>O) q as an aromatic-polycarboxylic-acids derivative expressed with the aforementioned general formula (I), and, as for especially X, it is desirable that it is O.

Specifically, phthalic-acid monochrome stearyl, a phthalic-acid monochrome desyl, a phthalic-acid monochrome octyl amide, a trimellitic acid monochrome desyl, trimellitic acid monochrome stearyl, pyromellitic acid monochrome stearyl, pyromellitic acid distearyl, etc. are mentioned. In respect of the amount reduction effect of gels which is the target effect also in these, the plasticization effect, and a low cost, phthalic-acid monoalkyl ester is desirable still more desirable, and phthalic-acid monochrome stearyl is desirable.

[0011] The mastication method of the natural rubber of this invention is characterized by carrying out 0.05-20 weight section addition of the at least one chosen from the aromatic-polycarboxylic-acids derivative expressed, the additive for natural rubber mastications, i.e., aforementioned general formula, (I) of the aforementioned various kinds, to the natural rubber 100 weight section, and performing a mastication. the loadings of the aromatic-polycarboxylic-acids derivative in this invention were specified as 0.05 - 20 weight section to the natural rubber 100 weight section because the effect which cannot acquire the effect of the request which the loadings make the purpose of this invention under in the 0.05 weight section, but will have a bad influence on the destructive property of vulcanized rubber etc. if 20 weight sections are exceeded on the other hand, and is not preferably was brought about

[0012] 1 - 5 weight section and the thing which it is 1 - 3 weight section are desirable still more preferably preferably from the field which demonstrates the effect which balanced the field of cost handling, and increase in quantity in this range although it is above-mentioned within the limits and the loadings of an aromatic-polycarboxylic-acids derivative are changed by the kind of natural rubber to be used, for example, ribbed smoked sheet (ribbed smoked sheet) and TSR (Technical Standard Rubber), grade (grade), etc. Moreover, in the mastication method of this invention, a thiophenol, disulfide, etc. which are independent, may use an above-mentioned aromatic-polycarboxylic-acids derivative by two or more sorts, and are usually used as a peptizing agent (\*\*\*\*\* agent) may be transposed to the additive of this invention, and may be used together. It is necessary to make the loadings of a peptizing agent into 10 or less % of the weight of the loadings of the additive of this invention. the destructive physical properties of the vulcanized rubber from which the bad influence of chain cutting became large, and was obtained by vulcanizing when this was blended exceeding 10 % of the weight etc. -- falling -- stripes -- since it becomes things, it is not desirable

[0013] Furthermore, as for the mastication machine to be used, mastication time, rubber temperature, etc., the optimal machine, the range, etc. will be chosen by the rubber use etc. in the mastication method of this invention. When a mill, a closed mold kneading machine, the Gordon plasticator, etc. are mentioned, for example, a mill is used as a mastication machine to be used, for example, the range with optimal roll interval, roll speed ratio, roll rotational frequency, etc. is chosen. Although it changes with rubber uses etc., as for mastication start temperature, it is desirable to consider as 70-80 degrees C, and to make preferably 60-85 degrees C of mastication time into 80 - 100 seconds for 60 to 120 seconds.

Thus, the amount of gels can be reduced without reducing the molecular weight of natural rubber, and processability can also be made to improve further by the mastication method of the natural rubber of this invention constituted (for the example later mentioned about these points to explain further).

[0014] The amount of gels was being reduced alternatively, without the natural rubber constituent obtained by the mastication method of the above-mentioned natural rubber reducing the molecular weight of natural rubber, since the gel by the reaction of the functional groups in a tangle of the chain in natural rubber and the isoprene chain of natural rubber or such a functional group, and the non-rubber component in natural rubber is removed. By using this natural rubber constituent (plastic working), therefore, a vulcanizing agent, Work at a mixture [ make / various compounding agents, such as a bulking agent, / easy to distribute ] milling process, Namely, nonprofessional milling which blends and scours fillers, such as carbon black, oil, an antioxidant, etc. to raw material rubber, In rolling, extrusion, etc. which the work which scours uniformly after that various kinds of compounding agents in pro milling which blends and scours sulfur, a vulcanization accelerator, etc. is done very easy, and are a back process further Making scorching hard to make a size stability further, to clean the skin and to carry out etc. and these work can be done very easily and efficiently, and the destructive property of the vulcanized rubber obtained by vulcanizing further does not fall, either. Moreover, the obtained natural rubber constituent can be used suitable for rubber goods, such as a conveyor belt, a belt, and a hose, in addition to a pneumatic tire.

[0015] The pneumatic tire of this invention is characterized by using the natural rubber constituent obtained by the above-mentioned mastication method. Generally, a pneumatic tire is equipped with the tread section, the side section of the couple which stands in a row on both sides of this tread section, and the bead section of the couple formed in the inner circumference of this side section, respectively, surround the carcass ply which comes to arrange a carcass ply code to the tire radial, and this carcass ply, and serves as structure reinforced with the belt layer laid underground inside the tread section. The natural rubber constituent obtained by the above-mentioned mastication method is used for the pneumatic tire of this invention, and it is blended with the synthetic rubber of optimum dose if needed according to the tire member of the above-mentioned tire structure applied. namely, -- if tire members are tread rubber, belt coating rubber, carcass ply rubber, bead-filler rubber, a rubber chafer, and sidewall rubber -- these tire rubber -- a member -- the synthetic rubber of optimum dose will be blended with the natural rubber constituent obtained by the above-mentioned mastication method according to the use if needed As synthetic rubber to blend, although styrene butadiene rubber (SBR), butadiene rubber (BR), polyisoprene rubber (IR), isobutylene isoprene rubber (IIR), halogenation isobutylene isoprene rubber (X-IIR), ethylene propylene rubbers (EPDM), and such mixture are mentioned, it is not limited to this, for example.

[0016] Manufacture of the pneumatic tire of this invention blends and carries out nonprofessional milling of fillers, such as carbon black, oil, the antioxidant, etc. to the natural rubber constituent first obtained by the above-mentioned mastication method according to various kinds of above-mentioned tire members applied, and the rubber component which consists of synthetic rubber blended if needed, after that, blends sulfur, a vulcanization accelerator, etc. and performs pro milling. Subsequently, the obtained rubber constituent is applied to each tire member. After these members are fabricated by drum lifting by the green tire, it will vulcanize with a vulcanizer and the target pneumatic tire will be obtained. In addition, as for the kneading machine to be used, a vulcanizer, kneading time (a nonprofessional mixing time, pro mixing time), kneading temperature (nonprofessional milling temperature, pro milling temperature), a curing time, a curing temperature, etc., the optimal machine, the range, etc. are chosen by the pneumatic tire use etc. in manufacture of the pneumatic tire of this invention.

[0017] Thus, in the pneumatic tire of this invention constituted, since the fall of the molecular weight is suppressed rather than the conventional natural rubber constituent, the natural rubber constituent used by various kinds of above-mentioned tire members becomes the thing excellent in febrility and abrasion resistance (the example later mentioned about these points explains further).

[0018]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this although this invention is explained based on

an example.

[0019] [Manufacture of the examples 1-5 of comparison and examples 1-8, and mastication rubber (natural rubber constituent)] The mastication of the mastication conditions was carried out as for 90 seconds at the start temperature of 80 degrees C at the Banbury mixer by the content of combination (weight section) shown in following Table 1 and 2. The amount of gels of the obtained mastication rubber, molecular weight, and Mooney viscosity (processability) were measured by the following method(%). These results are shown in following Table 1 and 2. In addition, natural rubber used ribbed smoked sheet No. 3.

[0020] (Measurement of the amount of gels of mastication rubber) The amount of gels of mastication rubber was immersed in toluene 60cc, and left rubber 0.2g under the room temperature for 24 hours. Then, the gel weight was measured, after the centrifugal separator's having separated a part for gel and volatilizing a solvent with a vacuum drier.

[0021] (Measurement of the molecular weight of mastication rubber) After the molecular weight of mastication rubber having dissolved rubber 0.03g in THF(tetrahydrofuran)30cc and leaving it at a room temperature for 24 hours, it was measured by GPC made from TOSOH (GEL PERMEATION CHROMATOGRAPH).

[0022] (Measurement of the Mooney viscosity (ML 1+4, processability) of mastication rubber) The processability (viscosity) of mastication rubber is a product made from SHIMADZU. MOONEY VISCOMETER Using SMV201, it measured at 100 degrees C and considered as the value of 5 minutes after.

[0023]

[Table 1]

	1	2	3	4	5
実施例、比較例の区別	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
天然ゴム	100(系縛りなし)	100	100	100	100
ポリカルボン酸誘導体の種類		なし	なし	なし	フタル酸モノステアリル
配合部数(phr)		0	0	0	0.02
しゃっ解剤		なし	ノクタイザーSS #1	ペンタクロロ チオフェノール	なし
しゃっ解剤の配合部数(phr)	0	0	0.05	0.05	0
ゲル量(%)	25.0	21.0	15.0	15.2	13.3
分子量(Mw)( $\times 10^6$ )	1.8	1.6	1.1	1.1	1.6
ムーニー値(ML1+4)	110	97	80	81	78

\* 1 : o, o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド(大内新興化学社製)

[0024]

[Table 2]

	6	7	8	9	10	11	12	13
実施例、比較例の区別	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリカルボン酸誘導体の種類	フタル酸モノステアリル	フタル酸モノステアリル	トリメリット酸モノデシル	トリメリット酸モノステアリル	フタル酸モノデシル	ピロメリット酸モノステアリル	ピロメリット酸ジステアリル	フタル酸モノオクチルアミド
配合部数(phr)	8	2	2	2	2	2	2	2
しゃっ解剤	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
しゃっ解剤の配合部数(phr)	0	0	0	0	0	0	0	0
ゲル量(%)	7.0	7.2	8.6	8.4	8.2	8.2	8.6	7.5
分子量(Mw)( $\times 10^6$ )	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
ムーニー値(MU1+4)	65	68	73	71	71	72	70	70

[0025] (Consideration of Table 1 and 2) the mastication rubber (natural rubber constituent) of the examples 1-8 which will serve as this invention range if it sees in introduction -- this invention -- the amount of gels was reduced compared with the examples 1-5 of comparison which become out of range, without reducing molecular weight, and it became clear that processability is also further improvable. When it sees individually, the example 1 of comparison is the case of a natural rubber constituent without a mastication, and in this case, there are many amounts of gels, the example 2 of comparison is the case of the natural rubber constituent which carried out the usual mastication, there are many amounts of gels also in this case, and it turns out that molecular weight also falls. Moreover, molecular weight is also known by falling remarkably, although the examples 3 and 4 of comparison are the cases of the natural rubber constituent which added the usual provoking solution agent and carried out the mastication and the amount of gels decreases in these cases. The example 5 of comparison is a case (0.02 weight sections) with few loadings of the aromatic-polycarboxylic-acids derivative which is the additive of this invention, and is understood that there are many amounts of gels. On the other hand, examples 1-8 were the cases of the natural rubber constituent which carried out the mastication using the additive of this invention, without falling molecular weight in this case, they decreased the amount of gels remarkably and that processability is also further improvable made them clear. In addition, although it is a case (2 weight section  $\rightarrow$  8 weight section) with many loadings of an aromatic-polycarboxylic-acids derivative compared with an example 2 and, as for an example 1, it turns out that the target effect is demonstrated, it turns out that the effect corresponding to increase in quantity is not acquired.

[0026] [Production of the examples 6-10 of comparison and examples 9-16, and a pneumatic tire] It kneaded under the following conditions by the Banbury mixer from the content of combination (weight section) shown in following Table 3 and 4 using the natural rubber constituent obtained in above-mentioned Table 1 and 2, and the rubber constituent was obtained. Subsequently, this rubber constituent was used as tire tread rubber, and each pneumatic tire (size 11R22.5) was produced according to the following vulcanization conditions.

Milling conditions: Nonprofessional milling The start temperature of 80 degrees C, rotational frequency 50RPM, pro milling during time 4 minutes The start temperature of 80 degrees C, rotational-frequency 50RPM, time 1 minute vulcanization conditions: 150 degrees C of the exoergic endurance of the pneumatic tires of the examples 6-10 of comparison acquired for 25 minutes and examples 9-16 and abrasion resistance were measured by the following method. These results are shown in following Table 3 and 4.

[0027] (Measurement of exoergic endurance) It was filled up with the highest pneumatic pressure specified into the examination tire at JATMA, 150% of load of maximum load capacity was applied, the drum testing machine performed the driving test by speed 65 km/h, and the maximum temperature inside a tread was measured. The inverse number of temperature was taken, the example 8 of

comparison was set to 100 (control), and it expressed as the index. Febrility is so good that a numeric value is large.

[0028] (Wear-resistant measurement) The mileage per 1mm of wear was computed for the ordinary road from \*\*\*\* of the tread section after 50000km run by the real vehicle. By setting the example 8 of comparison to 100 (control), it excels in abrasion resistance, so that a numeric value is large.

[0029]

[Table 3]

	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
ゴム成分: 天然ゴム(比較例No)	No1, 100	No2, 100	No3, 100	No4, 100	No5, 100
カーボンブラック(HAF)	50	50	50	50	50
ステアリン酸	2	2	2	2	2
亜鉛華	2	2	2	2	2
老化防止剤 *1	4	4	4	4	4
加硫促進剤 *2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
発熱耐久性	105	103	100	100	103
耐摩耗性	107	102	100	99	104

\*1 ノクラック6C (大内新興化学社製) : N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

\*2 ノクセラーNSP (大内新興化学社製) : N-tert-ブチル-1-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

[0030]

[Table 4]

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
ゴム成分: 天然ゴム(実施例No)	No1, 100	No2, 100	No3, 100	No4, 100	No5, 100	No6, 100	No7, 100	No8, 100
カーボンブラック(HAF)	50	50	50	50	50	50	50	50
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 *1	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 *2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
発熱耐久性	110	110	106	107	108	108	106	108
耐摩耗性	116	115	108	109	110	110	108	113

\*1 ノクラック6C (大内新興化学社製) : N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン

\*2 ノクセラーNSP (大内新興化学社製) : N-tert-ブチル-1-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

[0031] (Consideration of Table 3 and 4) the examples 9-16 used as this invention range -- this invention -- compared with the examples 6-10 of comparison which become out of range, it became clear to excel in the exoergic endurance of a tire and abrasion resistance That is, it is the case where examples 9-16 use the natural rubber constituent which the amount of gels can be decreased remarkably and can also improve processability further for the tire tread rubber of a pneumatic tire, without falling the molecular weight of examples 1-8, and it turns out that it excels in the exoergic endurance of a tire, and abrasion resistance in these cases. On the other hand, the examples 6-10 of comparison are the cases where natural rubber constituents, such as the thing to which the molecular weight of the examples 1-5 of

comparison fell, and/or what has many amounts of gels, are used for the tire tread rubber of a pneumatic tire, and it turns out that both both [ exoergic endurance and / wear-resistant ] are unsatisfying in these cases.

[0032]

[Effect of the Invention] According to invention of claims 1-2, the amount of gels is reduced without reducing the molecular weight of natural rubber, and the additive for natural rubber which can also improve processability further is offered. According to invention of a claim 3, the amount of gels is reduced without reducing the molecular weight of natural rubber, and the mastication method of natural rubber that processability is also further improvable is offered. According to invention of a claim 4, the natural rubber constituent with which the destructive physical properties of the vulcanized rubber obtained by vulcanizing further do not fall, either is offered, without causing the maldistribution of a compounding for rubber. According to invention of a claim 5, the pneumatic tire excellent in febrility and abrasion resistance is offered.

---

[Translation done.]



**MENU**

**SEARCH**

**INDEX**

**DETAIL**

**JAPANESE**

1 / 1

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11209406 A

(43) Date of publication of application: 03 . 08 . 99

(51) Int. Cl.

C08C 4/00

B60C 1/00

// C09K 3/00

(21) Application number: 10019116

(22) Date of filing: 30 . 01 . 98

(71) Applicant: BRIDGESTONE CORP KAO CORP

(72) Inventor: NOHARA DAISUKE  
DOBASHI MASAOKI  
NISHI ISAO

(54) ADDITIVE FOR MASTICATION OF NATURAL RUBBER, MASTICATION METHOD OF NATURAL RUBBER, NATURAL RUBBER COMPOSITION OBTAINED BY SAID MASTICATION AND TIRE USING SAID COMPOSITION

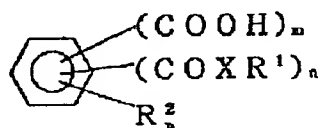
preferably 80-100 seconds.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To decrease a gel content and improve processability without reduction of molecular weight of a natural rubber by adding a specific additive for mastication of a natural rubber to the natural rubber and masticating thereof.

SOLUTION: 100 pts.wt. of a natural rubber is masticated using 0.05-20 pts.wt. of at least one additive for mastication of a natural rubber selected from aromatic polycarboxylic acid derivatives represented by the formula (wherein m and n are each 1-3; p is 1-4 and m+n+p is 6; in case of m<sup>2</sup>, a part or all of the carboxyl groups may be dehydrated in a molecule; X is O, NR<sup>3</sup> or (R<sup>4</sup>O)q; R<sup>3</sup> is H or an 1-4C alkyl; R<sup>4</sup> is an 1-4C alkyl; q is 1-5; R<sup>1</sup> is an 1-24C alkyl, alkenyl or aryl; and R<sup>2</sup> is H, OH, alkyl, alkenyl or aryl and a part or all of H of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> may be substituted by a halogen) at 60-85°C, preferably 70-80°C for 60-120 seconds,



J1017 U.S. PRO  
09/923533  
08/08/01

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209406

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

FI

C08C 4/00

C08C 4/00

B60C 1/00

B60C 1/00

Z

// C09K 3/00

103

C09K 3/00

103P

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平10-19116

(22)出願日

平成10年(1998)1月30日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 野原 大輔

東京都小平市小川東町3-2-7-304

(72)発明者 土橋 正明

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

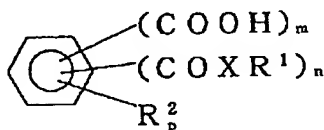
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 天然ゴム素練り用添加剤、天然ゴムの素練り方法、その素練り方法により得られた天然ゴム組成物及びその天然ゴム組成物を用いた空気入りタイヤ

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 分子量を低下させずにゲル量を低減させ、更に加工性をも向上させることができる天然ゴム素練り用添加剤を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも1種からなる天然ゴム素練り用添加剤。



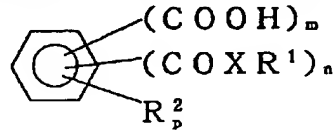
..... (I)

〔式(I)中、m、nは、それぞれ1~3の整数、pは1~4の整数で、 $m+n+p=6$ となる自然数であり、また、Xは、O、NR' (R'はH又は炭素数1から24のアルキル基)、または(R'O)q (R'は炭素数1から4のアルキル、qは1から5の整数である。)のいずれ

れか一つである。R'は、炭素数1から24までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、R²は、H、OH、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つである。〕

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも1種か



【式(I)中、m、nは、それぞれ1~3の整数、pは1~4の整数で、 $m+n+p=6$ となる自然数であり、 $m \geq 2$ の場合、カルボキシル基の一部又は全部が分子内で無水化されていてもよい。また、Xは、O、NR<sup>1</sup>(R<sup>1</sup>はH又は炭素数1から24のアルキル基)、または(R<sup>1</sup>O)<sub>q</sub>(R<sup>1</sup>は炭素数1から4のアルキル基、qは1から5の整数である。)のいずれか一つである。R<sup>1</sup>は、炭素数1から24までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、R<sup>2</sup>は、H、O、H、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は共に一部又は全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。】

【請求項2】 前記一般式(I)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体がフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸又はその無水物のいずれか一つの誘導体である請求項1記載の天然ゴム素練り用添加剤。

【請求項3】 天然ゴム100重量部に対して、請求項1又は2記載の天然ゴム素練り用添加剤より選ばれる少なくとも一つを0.05~20重量部添加して素練りを行うことを特徴とする天然ゴムの素練り方法。

【請求項4】 請求項3に記載の天然ゴムの素練り方法により得られたことを特徴とする天然ゴム組成物。

【請求項5】 請求項4に記載の天然ゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子量を低下させずにゲル量を低減させ、更に加工性をも向上させることができる天然ゴム素練り用添加剤、その添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、その素練り方法により得られた天然ゴム組成物、及びその天然ゴム組成物を用いた空気入りタイヤに関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品は、加硫剤、補強剤等の種々の配合剤が混合されているが、この混合作業やゴム製品の成型作業性を容易にするため、まず原料となる生ゴム(天然ゴム)の素練り工程が不可欠である。一般に、素練りの意義は、原料ゴムに機械的なせん断力を与えることにより、充分な可塑性を与えることである。この素練りにより、加硫剤、充填剤等の各種配合剤を分散しやすくするなど混合練り作業(原料ゴムに各種の配合剤を均一に練り込む作

らなることを特徴とする天然ゴム素練り用添加剤。

## 【化1】

.....(I)

業)を容易にし、更には後工程である圧延、押出しなどにおいて、寸法を安定にし、肌をきれいにし、スコーチをしにくくするなど、これらの作業をやりやすくする役目を果たしている。

【0003】この素練りは、ロール機械、密閉型混練機等の単なる機械的な素練りによっても生ゴムの分子切断による分子量低下が生じてゴムが可塑化されるが、このような機械的な素練りは非常に大きな電力、労力、時間を要するものである。従って、生ゴムの素練り工程で素練り促進剤(しゃっ解剤)が使用されることは、一般に良く知られているところである。

【0004】従来において、素練り促進剤として芳香族環に置換されているチオフェノールやジスルフィド等が使用されている。しかし、この素練り促進剤を使用すると可塑化が進み、ゴムの粘度は低下するがそれと同時に分子鎖を切断し、そのゴムを加硫して得られた加硫ゴムの破壊特性等が低下してしまう点に課題がある。

【0005】一方、天然ゴム中には分子鎖の絡み合い、天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるゲルが存在し、このゲル分が生ゴムの粘度上昇(貯蔵硬化等)あるいはゴム配合剤の分散不良を引き起こす原因となっている。通常の素練りにより、このゲル分は減少するが、同時に分子鎖を切断するために、前記同様の問題が起こって来る。このように天然ゴムの分子量を低下させずに選択的にゲル量を低減する技術は今迄存在しなかった。

## 【0006】

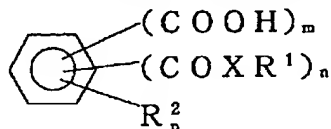
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の課題に鑑み、これを解消しようとするものであり、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減させ、さらに加工性をも向上させることができる天然ゴム素練り用添加剤、その添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、その素練り方法により得られた天然ゴム組成物及びその天然ゴム組成物を用いた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の芳香族ポリカルボン酸誘導体に天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減させ、さらに加工性をも向上させることができる効果があることが判明し、更に研究を続けた結

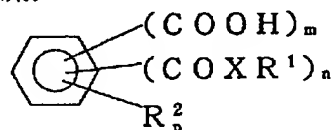
果、目的の天然ゴム素練り用添加剤、その添加剤を使用した天然ゴムの素練り方法、その素練り方法により得られた天然ゴム組成物及びその天然ゴム組成物を用いた空気入りタイヤを得ることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

【0008】すなわち、本発明は、次の(1)~(5)に存す



〔式(1)中、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ1~3の整数、 $p$ は1~4の整数で、 $m+n+p=6$ となる自然数であり、 $m \geq 2$ の場合、カルボキシル基の一部又は全部が分子内で無水化されていてもよい。また、 $X$ は、 $\text{O}$ 、 $\text{NR}^1$  ( $\text{R}^1$ は $\text{H}$ 又は炭素数1から24のアルキル基)、または  $(\text{R}'\text{O})_q$  ( $\text{R}'$ は炭素数1から4のアルキル基、 $q$ は1から5の整数である。)のいずれか一つである。 $\text{R}^1$ は、炭素数1から24までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、 $\text{R}^2$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{H}$ 、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つであり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は共に一部又は全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。〕

(2) 前記一般式(1)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体がフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸又はその無水物のいずれか一つの誘導体である上記(1)記載の天然ゴム素練り用添加剤。



〔式(1)中、 $m$ 、 $n$ は、それぞれ1~3の整数、 $p$ は1~4の整数で、 $m+n+p=6$ となる自然数であり、 $m \geq 2$ の場合、カルボキシル基の一部又は全部が分子内で無水化されていてもよい。また、 $X$ は、 $\text{O}$  (酸素原子、以下同様)、 $\text{NR}^1$  ( $\text{R}^1$ は $\text{H}$  (水素原子、以下同様) 又は炭素数1から24のアルキル基)、または  $(\text{R}'\text{O})_q$  ( $\text{R}'$ は炭素数1から4のアルキル基、 $q$ は1から5の整数である。)のいずれか一つである。 $\text{R}^1$ は、炭素数1から24までのアルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれか一つであり、 $\text{R}^2$ は、 $\text{H}$ 、 $\text{OH}$ 、アルキル基、アルケニル基、アリール基のいずれかで一つであり、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は共に一部又は全部の水素がハロゲンで置換されていてもよい。〕

【0010】本発明に使用できる前記一般式(1)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体としては、例えば、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸又はその無水物のいずれかの誘導体が好ましい。また、前記一般式(1)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体におい

る。

(1) 下記一般式(1)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも1種からなることを特徴とする天然ゴム素練り用添加剤。

〔化2〕

..... (1)

(3) 天然ゴム100重量部に対して、上記(1)又は(2)に記載の天然ゴム素練り用添加剤より選ばれる少なくとも一つを0.05~20重量部添加して素練りを行うことを特徴とする天然ゴムの素練り方法。

(4) 上記(3)に記載の天然ゴムの素練り方法により得られたことを特徴とする天然ゴム組成物。

(5) 上記(4)に記載の天然ゴム組成物を用いたことを特徴とする空気入りタイヤ。

20 【0009】

〔発明の実施の形態〕以下に、本発明の実施形態を詳細に説明する。本発明の天然ゴム素練り用添加剤は、下記一般式(1)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体の中から選択される少なくとも1種からなることを特徴とするものである。

〔化3〕

..... (1)

て、 $\text{R}^1$ が炭素数1から22までのアルキル基、 $X$ が $\text{O}$ 又は  $(\text{R}'\text{O})_q$ であることが好ましく、特に、 $X$ は $\text{O}$ であることが好ましい。更に、前記一般式(1)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体としては、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸又はその無水物のいずれか一つの誘導体であり、かつ、前記一般式(1)式中の  $\text{R}^1$ が炭素数1から22までのアルキル基、 $X$ が $\text{O}$ 又は  $(\text{R}'\text{O})_q$ であることが好ましく、特に、 $X$ は $\text{O}$ であることが好ましい。具体的には、フタル酸モノステアリル、フタル酸モノデシル、フタル酸モノオクチルアミド、トリメリット酸モノデシル、トリメリット酸モノステアリル、ピロメリット酸モノステアリル、ピロメリット酸ジステアリル、などが挙げられる。これらの中でも目的の効果であるゲル量低減効果、可塑性効果及び低コストの点でフタル酸モノアルキルエステルが好ましく、更に好ましくは、フタル酸モノステアリルが望ましい。

50 【0011】本発明の天然ゴムの素練り方法は、天然ゴ

ム100重量部に対して、前記各種の天然ゴム素練り用添加剤、すなわち、前記一般式(I)で表される芳香族ポリカルボン酸誘導体より選ばれる少なくとも一つを0.05~20重量部添加して素練りを行うことを特徴とするものである。本発明における芳香族ポリカルボン酸誘導体の配合量を天然ゴム100重量部に対して0.05~20重量部と規定したのは、その配合量が0.05重量部未満では本発明の目的とする所望の効果を達成することができず、一方、20重量部を越えると、加硫ゴムの破壊特性などに悪影響を及ぼし、好ましくない効果をもたらすからである。

【0012】使用する天然ゴムの種類、例えば、RSS(リブドスモークシート)、TSR(Technical Standard Rubber)、グレード(等級)等により、芳香族ポリカルボン酸誘導体の配合量は上記範囲内で変動するものであるが、この範囲中では、コスト・ハンドリングの面、及び増量に見合った効果を発揮させる面などから、好ましくは、1~5重量部、更に好ましくは、1~3重量部であることが望ましい。また、本発明の素練り方法においては、上述の芳香族ポリカルボン酸誘導体を単独で又は2種以上で使用してもよく、また、通常、素練り促進剤(しゃっ解剤)として使用されているチオフェノールやジスルフィド、等を本発明の添加剤に置き換えて併用してもよい。素練り促進剤の配合量は本発明の添加剤の配合量の10重量%以下とする必要がある。これは10重量%を越えて配合すると、分子鎖切断の悪影響が大きくなり、加硫して得られた加硫ゴムの破壊物性等が低下してしまふこととなるので、好ましくない。

【0013】更に、本発明の素練り方法において、使用する素練り機械、素練り時間、ゴム温度等はゴム用途等により最適な機械、範囲等が選択されることとなる。使用する素練り機械としては、例えば、ロール機、密閉型混練機、ゴードンプラスチックター等が挙げられ、例えば、ロール機を使用した場合には、ロール間隔、ロール回転比及びロール回転数等は最適な範囲が選択される。ゴム用途等により異なるが、素練りスタート温度は、60~85℃、好ましくは、70~80℃とし、また、素練り時間を、60~120秒、好ましくは、80~100秒とすることが望ましい。このように構成される本発明の天然ゴムの素練り方法により、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減させ、さらに加工性をも向上させることができることとなる(これらの点に関しては後述する実施例等で更に説明する)。

【0014】上記天然ゴムの素練り方法により得られた天然ゴム組成物は、天然ゴム中の分子鎖の絡み合い、並びに、天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるゲルが除去されているので、天然ゴムの分子量を低下させずに選択的にゲル量が低減されたものとなっている。従って、この天然ゴム組成物を使用(塑性加工)するこ

とにより、加硫剤、充填剤等の各種配合剤を分散しやすくするなど混合練り工程での作業、すなわち、原料ゴムにカーボンブラック等の充填材、オイル類、老化防止剤等を配合して練るノンブロ練り、その後に、硫黄、加硫促進剤等を配合して練るブロ練りでの各種の配合剤を均一に練り込む作業をきわめて容易にし、更には後工程である圧延、押出しなどにおいて、寸法を更に安定にし、肌をきれいにし、スコーチをしにくくするなど、これらの作業をきわめて容易に、かつ効率的に行うことができ、更に加硫して得られた加硫ゴムの破壊特性も低下することがないものとなる。また、得られた天然ゴム組成物は、空気入りタイヤ以外に、例えば、コンベアベルト、ベルト、ホースなどのゴム製品に好適に使用することができるものである。

【0015】本発明の空気入りタイヤは、上記素練り方法により得られた天然ゴム組成物を用いたことを特徴とするものである。一般に、空気入りタイヤは、トレッド部と、該トレッド部の両側で連なる一対のサイド部と、該サイド部の内周に夫々形成された一対のビード部とを備え、タイヤ半径方向にカーカスプライコードを配列してなるカーカスプライと、該カーカスプライを取り巻き、トレッド部の内側に埋設されたベルト層とで補強された構造となるものである。本発明の空気入りタイヤは、上記素練り方法で得られた天然ゴム組成物を使用するものであり、適用される上記タイヤ構造のタイヤ部材に応じて必要に応じて適量の合成ゴムとブレンドされる。すなわち、タイヤ部材が、例えば、トレッドゴム、ベルトコーティングゴム、カーカスプライゴム、ビードフィラーゴム、ゴムチェーファ、サイドウォールゴムであれば、これらのタイヤゴム部材用途に応じて上記素練り方法で得られた天然ゴム組成物と、必要に応じて適量の合成ゴムとがブレンドされることとなる。ブレンドする合成ゴムとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、ハロゲン化ブチルゴム(X-IIR)、エチレンプロピレンゴム(EPDM)及びこれらの混合物が挙げられるが、これに限定されるものでない。

【0016】本発明の空気入りタイヤの製造は、まず、適用される上記各種のタイヤ部材に応じて、上記素練り方法で得られた天然ゴム組成物、必要に応じて配合する合成ゴムとからなるゴム成分に、カーボンブラック等の充填材、オイル類、老化防止剤等を配合してノンブロ練りし、その後に、硫黄、加硫促進剤等を配合してブロ練りを行う。次いで、得られたゴム組成物は各タイヤ部材に適用される。これらの部材はドラム上でグリーンタイヤに成形された後、加硫機にて加硫され目的の空気入りタイヤが得られることとなる。なお、本発明の空気入りタイヤの製造では、使用する混練り機械、加硫機、混練り時間(ノンブロ練り時間、ブロ練り時間)、混練り温

度（ノンプロ練り温度、プロ練り温度）、加硫時間、加硫温度等は空気入りタイヤ用途等により最適な機械、範囲等が選択されるものである。

【0017】このように構成される本発明の空気入りタイヤでは、上記各種のタイヤ部材で使用した天然ゴム組成物はその分子量の低下が従来の天然ゴム組成物よりも抑えられているので、発熱性及び耐摩耗性に優れたものとなる（これらの点に関しては後述する実施例等で更に説明する）。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0019】【比較例1～5及び実施例1～8、素練りゴム（天然ゴム組成物）の調製】下記表1及び表2に示す配合内容（重量部）でパンバリーミキサーにて素練り条件をスタート温度80℃で90秒間として素練りした。得られた素練りゴムのゲル量（%）、分子量及びムーニー粘度（加工性）を下記方法により測定した。これらの結果を下記表1及び表2に示す。なお、天然ゴムは

RSS3号を使用した。

【0020】（素練りゴムのゲル量の測定）素練りゴムのゲル量は、ゴム0.2gをトルエン60ccに浸漬し、室温下で24時間放置した。その後、遠心分離機によりゲル分を分離し、減圧乾燥器にて溶媒を揮発させた後、ゲル重量を測定した。

【0021】（素練りゴムの分子量の測定）素練りゴムの分子量は、ゴム0.03gをTHF（テトラヒドロフラン）30ccに溶解させ、室温で24時間放置した後、TOSOH社製GPC（GEL PERMEATION CHROMATOGRAPH）により測定した。

【0022】（素練りゴムのムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>、加工性）の測定）素練りゴムの加工性（粘度）は、SHIMADZU社製 MOONEY VISCOMETER SMV201を用いて、100℃で測定し5分後の値とした。

【0023】

【表1】

	1	2	3	4	5
実施例、比較例の区別	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
天然ゴム	100(素練りなし)	100	100	100	100
ポリカルボン酸誘導体の種類		なし	なし	なし	フタル酸モノステアリル
配合部数(phr)		0	0	0	0.02
しゃっ解剤		なし	ノクタイザーSS #1	ペンタクロロチオフェノール	なし
しゃっ解剤の配合部数(phr)	0	0	0.05	0.05	0
ゲル量(%)	25.0	21.0	15.0	15.2	13.3
分子量(Mw)(×10E6)	1.8	1.6	1.1	1.1	1.6
ムーニー値(ML1+4)	110	97	80	81	78

\*1: o, o'-ジベンズアミドジフェニルジスルフィド(大内新興化学社製)

【0024】

【表2】

	6	7	8	9	10	11	12	13
実施例、比較例の区別	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリカルボン酸誘導体の種類	フタル酸モノステアリル	フタル酸モノステアリル	トリメリット酸モノデシル	トリメリット酸モノステアリル	フタル酸モノデシル	ピロメリット酸モノステアリル	ピロメリット酸ジステアリル	フタル酸モノオクチルアミド
配合部数(phr)	8	2	2	2	2	2	2	2
しゃっ解剤	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
しゃっ解剤の配合部数(phr)	0	0	0	0	0	0	0	0
ゲル量(%)	7.0	7.2	8.6	8.4	8.2	8.2	8.6	7.5
分子量(Mw)(×10E6)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
ムーニー値(ML1+4)	65	68	73	71	71	72	70	70

【0025】（表1及び表2の考察）総論的にみると、50 本発明範囲となる実施例1～8の素練りゴム（天然ゴム

組成物) は、本発明範囲外となる比較例 1 ~ 5 に較べて、分子量を低下させずにゲル量を低減させ、更に加工性をも改良することができることが判明した。個別的にみると、比較例 1 は、素練りなしの天然ゴム組成物の場合であり、この場合はゲル量が多く、比較例 2 は、通常の素練りをした天然ゴム組成物の場合であり、この場合もゲル量が多く、分子量も低下することが判る。また、比較例 3 及び 4 は、通常のしゃく解剤を添加して素練りをした天然ゴム組成物の場合であり、これらの場合は、ゲル量が減少するが、分子量も著しく低下することが判る。比較例 5 は、本発明の添加剤である芳香族ポリカルボン酸誘導体の配合量が少ない場合 ( 0 . 0 2 重量部 ) であり、ゲル量が多いことが判る。これに対し、実施例 1 ~ 8 は、本発明の添加剤を使用して素練りをした天然ゴム組成物の場合であり、この場合は、分子量を低下することなく、ゲル量を著しく減少させ、更に加工性をも改良することができることが判明した。なお、実施例 1 は、実施例 2 と比べて芳香族ポリカルボン酸誘導体の配合量が多い場合 ( 2 重量部 → 8 重量部 ) であり、目的の効果を発揮していることが判るが、増量に見合った効果が得られないことが判る。

【 0 0 2 6 】 [ 比較例 6 ~ 1 0 及び実施例 9 ~ 1 6 、空気入りタイヤの作製 ] 上記表 1 及び表 2 で得られた天然ゴム組成物を使用して下記表 3 及び表 4 に示す配合内容 ( 重量部 ) でパンバリーミキサーにて下記条件下で混練りしてゴム組成物を得た。次いで、該ゴム組成物をタイ

ヤトレッドゴムとして使用し、下記加硫条件により各々の空気入りタイヤ ( サイズ 1 1 R 2 2 . 5 ) を作製した。

練り条件 :

ノンプロ練り スタート温度 8 0 ℃、回転数 5 0 R P M、時間 4 分間

プロ練り スタート温度 8 0 ℃、回転数 5 0 R P M、時間 1 分間

加硫条件 :

1 5 0 ℃、2 5 分間

得られた比較例 6 ~ 1 0 及び実施例 9 ~ 1 6 の各々の空気入りタイヤの発熱耐久性及び耐摩耗性を下記方法により測定した。これらの結果を下記表 3 及び表 4 に示す。

【 0 0 2 7 】 ( 発熱耐久性の測定 ) 試験タイヤに J A T M A に規定されている最高空気圧を充填し、最大負荷能力の 1 5 0 % の荷重をかけ、速度 6 5 k m / h でドラム試験機により走行試験を行い、トレッド内部の最大温度を測定した。温度の逆数を取り比較例 8 を 1 0 0 ( コントロール ) とし、指数で表示した。数値が大きいほど発熱性が良好である。

【 0 0 2 8 】 ( 耐摩耗性の測定 ) 実車にて一般道路を 5 0 0 0 0 k m 走行後、トレッド部の残溝より摩耗 1 m m 当たりの走行距離を算出した。比較例 8 を 1 0 0 ( コントロール ) として数値が大きい程、耐摩耗性に優れる。

【 0 0 2 9 】

【 表 3 】

	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
ゴム成分: 天然ゴム ( 比較例 No )	No 1, 100	No 2, 100	No 3, 100	No 4, 100	No 5, 100
カーボンブラック ( H A F )	50	50	50	50	50
ステアリン酸	2	2	2	2	2
亜鉛華	2	2	2	2	2
老化防止剤 * 1	4	4	4	4	4
加硫促進剤 * 2	1. 5	1. 5	1. 5	1. 5	1. 5
硫黄	1. 5	1. 5	1. 5	1. 5	1. 5
発熱 耐 久 性	105	103	100	100	103
耐 摩 耗 性	107	102	100	99	104

\* 1 ノクラック 6 C ( 大内新興化学社製 ) : N - フェニル - N' - 1, 3 - ジメチルブチル - p - フェニレンジアミン

\* 2 ノクセラー NSP ( 大内新興化学社製 ) : N - tert - ブチル 1 - 2 - ベンゾチアゾールスルフェンアミド

【 0 0 3 0 】

【 表 4 】



	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
ゴム成分: 天然ゴム(実施例No)	No1, 100	No2, 100	No3, 100	No4, 100	No5, 100	No6, 100	No7, 100	No8, 100
カーボンブラック(HAF)	50	50	50	50	50	50	50	50
ステアリン酸	2	2	2	2	2	2	2	2
亜鉛華	2	2	2	2	2	2	2	2
老化防止剤 *1	4	4	4	4	4	4	4	4
加硫促進剤 *2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
発熱耐久性	110	110	106	107	108	108	106	108
耐摩耗性	116	115	108	109	110	110	108	113

\*1 ノクラック 6 C (大内新興化学社製) : N-フェニル-N'-1,3-ジメチルブチル-α-フェニレンジアミン

\*2 ノクセラー NSP (大内新興化学社製) : N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド

【0031】(表3及び表4の考察)本発明範囲となる実施例9～16は、本発明範囲外となる比較例6～10に較べて、タイヤの発熱耐久性及び耐摩耗性に優れていることが判明した。すなわち、実施例9～16は、実施例1～8の分子量を低下することなく、ゲル量を著しく減少させ、更に加工性をも改良することができる天然ゴム組成物を空気入りタイヤのタイヤトレッドゴムに使用した場合であり、これらの場合は、タイヤの発熱耐久性及び耐摩耗性に優れていることが判った。これに対して、比較例6～10は、比較例1～5の分子量の低下したもの、及び/又はゲル量が多いものなどの天然ゴム組成物を空気入りタイヤのタイヤトレッドゴムに使用した場合であり、これらの場合は、タイヤの発熱耐久性及び耐摩耗性の両方を満足することができないことが判

た。

#### 【0032】

【発明の効果】請求項1～2の発明によれば、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減させ、更に加工性をも改良することができる天然ゴム用添加剤が提供される。請求項3の発明によれば、天然ゴムの分子量を低下させずにゲル量を低減させ、更に加工性をも改良することができる天然ゴムの素練り方法が提供される。請求項4の発明によれば、ゴム配合剤の分散不良を引き起こすこともなく、更に加硫して得られた加硫ゴムの破壊物性も低下することがない天然ゴム組成物が提供される。請求項5の発明によれば、発熱性及び耐摩耗性に優れた空気入りタイヤが提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 西 勲

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内